

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

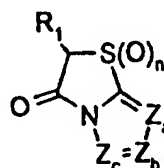
(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/08485 (43) Date de publication internationale: 5 mars 1998 (05.03.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01520</p> <p>(22) Date de dépôt international: 22 août 1997 (22.08.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/10449 26 août 1996 (26.08.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). MALLE, Gérard [FR/FR]; 18, Grande Rue, F-77580 Villiers-sur-Morin (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oreal / D.P.I., 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	

(54) Title: COMPOSITIONS FOR DYEING KERATIN FIBRES CONTAINING S-OXIDE-THIAZOLO-AZOLES AND/OR S,S-DIOXIDE-THIAZOLO-AZOLES; THEIR USE FOR DYEING AS COUPLERS, METHOD OF DYEING

(54) Titre: COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES S-OXYDE-THIAZOLO-AZOLES ET/OU DES S,S-DIOXYDE-THIAZOLO-AZOLES; LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE COMME COUPLEURS, PROCEDE DE TEINTURE

(57) Abstract

The invention concerns a composition for dyeing keratin fibres, in particular human hair, containing in a medium suitable for dyeing: as coupler at least one compound of formula (I) in which R₁ represents in particular hydrogen, halogen, aryloxy, alkoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, acetamide; one NR^{III}R^{IV} radical with R^{III} and R^{IV} representing one C₁-C₄ alkyl....; Z_a, Z_b, Z_c represent independently from one another, a nitrogen atom or a carbon atom bearing one R₂, R₃ or R₄ radical; except that: when Z_a represents a carbon atom bearing a R₂ radical, Z_b represents a nitrogen atom and Z_c represents a carbon atom bearing one R₃ radical; when Z_a represents a nitrogen atom, Z_b represents a carbon atom bearing one R₄ radical and Z_c represents a nitrogen atom; R₂, R₃ or R₄ represent in particular hydrogen; C₁-C₄ alkyl, linear or branched; aryl optionally substituted....; n is equal to 1 or 2; at least one oxidation base. The invention also concerns the dyeing method using such a composition.



(1)

(57) Abrégé

La présente invention concerne une composition pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture: à titre de coupleur au moins un composé de formule (I) dans laquelle R₁ désigne notamment hydrogène, halogène, aryloxy, alkoxy, acyloxy, arylthio, alkylthio, acétamido; un radical NR^{III}R^{IV} avec R^{III} et R^{IV} représentant un alkyle en C₁-C₄....; Z_a, Z_b, Z_c représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote ou bien un atome de carbone portant un radical R₂, R₃ ou R₄; sous réserve que: lorsque Z_a désigne un atome de carbone porteur d'un radical R₂, Z_b représente un atome d'azote et Z_c désigne un atome de carbone porteur d'un radical R₃; lorsque Z_a désigne un atome d'azote, Z_b représente un atome de carbone porteur d'un radical R₄ et Z_c désigne un atome d'azote; R₂, R₃ ou R₄ représentent notamment hydrogène; alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié; aryle éventuellement substitué; n vaut 1 ou 2; au moins une base d'oxydation. Elle concerne également le procédé de teinture mettant en oeuvre une telle composition.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	B Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT
DES S-OXYDE-THIAZOLO-AZOLES ET/OU DES S,S-DIOXYDE-THIAZOLO-
AZOLES ; LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE COMME COUPLEURS,
PROCEDE DE TEINTURE**

5

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres
kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
cheveux, contenant à titre de coupleur au moins un composé S-oxyde-thiazolo-
azole et/ou au moins un composé S,S-dioxyde-thiazolo-azole et au moins une
10 base d'oxydation.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des
15 ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, appelés
généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou
bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui,
associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus
de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines
aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés
25 hétérocycliques tels que des composés indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit
par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans

inconvenient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet, différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en utilisant, à titre de coupleurs, des composés S-oxyde-thiazolo-azoles et/ou S,S-dioxyde-thiazolo-azoles en présence d'une base d'oxydation.

15

Cette découverte est à la base de la présente invention.

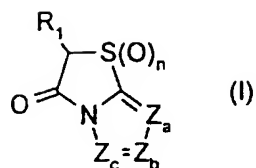
L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

20

- à titre de coupleur, au moins un composé S-oxyde-thiazolo-azole et/ou au moins un composé S,S-dioxyde-thiazolo-azole de formule (I) et/ou au moins l'un de leurs sels d'addition avec un acide :

25

30



dans laquelle :

- 5 - R₁ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore ou le fluor ; un radical alcoxy (tel que par exemple : méthoxy, éthoxy, propyloxy, benzyloxy, méthoxyéthoxy, phénoxyéthoxy, 2-cyanoéthoxy, phénéthylloxy, p-chlorobenzyloxy, méthoxyéthyl-carbamoylméthoxy) ; un radical aryloxy (tel que par exemple : phénoxy, 10 4-méthoxyphénoxy, 4-nitrophénoxy, 4-cyanophénoxy, 4-méthanesulfonamidophénoxy, 4-méthanesulfonylphénoxy, 3-méthylphénoxy, 1-naphtyloxy) ; un radical acyloxy (tel que par exemple : acétoxy, propanoyloxy, benzoyloxy, 2,4-dichlorobenzoyloxy, éthoxyoxaloyloxy, pyruviloyloxy, cinnamoyloxy, myristoyloxy) ; un radical arylthio (tel que par exemple : phénylthio, 15 4-carboxy-phénylthio, 2-éthoxy 5-tert-butylphénylthio, 2-carboxyphénylthio, 4-méthane-sulfonyl-phénylthio) ; un radical alkylthio (tel que par exemple : méthylthio, éthylthio, propylthio, butylthio, 2-cyanoéthylthio, benzylthio, phénéthylthio, 2-(diéthylamino) éthylthio, éthoxyéthylthio, phénoxyéthylthio) ; un radical hétéroarylthio (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolythio, 2-benzothiazolythio) ; un radical hétéroaryloxy (tel que par 20 exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolyloxy, 2-benzo-thiazolyloxy) ; un radical thiocyno ; un radical alkyloxythiocarbonylthio (tel que dodécyloxythio carbonylthio) ; un radical sulfonamido (tel que benzènesulfonamido, N-éthyltoluène sulfonamido), un radical pentafluorobutanamido ; un radical 25 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïnyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïnyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical

- 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un radical alkylamido ; un radical arylamido ; un radical $NR^{\text{III}}R^{\text{IV}}$ avec R^{III} et R^{IV} représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical carboxyle, un radical alcoxycarboxyle, un radical alkyloxy-carbonylamino, un radical arylloxy-carbonylamino, un radical sulfonyloxy tel que méthanesulfonyloxy, un radical alcoxycarbonyloxy tel que méthoxycarbonyloxy, éthoxycarbonyloxy ou un radical arylloxy-carbonyloxy tel que phényloxy-carbonyloxy ;
- 5
- Z_a , Z_b et Z_c représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'azote ou bien un atome de carbone portant un radical R_2 , R_3 ou R_4 ; sous réserve que :
- 10
- lorsque Z_a désigne un atome de carbone porteur d'un radical R_2 , alors Z_b représente un atome d'azote et Z_c désigne un atome de carbone porteur d'un radical R_3 ;
- 15
- lorsque Z_a désigne un atome d'azote, alors Z_b représente un atome de carbone porteur d'un radical R_4 et Z_c désigne un atome d'azote ;
- 20
- R_2 , R_3 et R_4 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{20} linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle (tel que phényle ou naphthyle, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis) ; un atome d'halogène (tel que le brome, le chlore ou le fluor) ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical amino ; un radical alkylamino ; un radical acylamino ; un radical alkylthio ; un radical arylthio ; un radical acyloxy ; un radical
- 25
- 30

carbamoxyloxy ; un radical sulfonamido ; un radical imido ; un radical uréido ;
un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical
aryloxy carbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical
aryloxy carbonyle ; un radical carboxyle ; un radical nitro ; un radical
5 sulfonyle ; un radical hydroxy ; un radical mercapto ou un radical
trifluorométhyle ;

- n vaut 1 ou 2 ;

10 - et au moins une base d'oxydation.

Les sels d'addition avec un acide des composés de l'invention peuvent être
choisis notamment parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les tartrates, les
tosylates, les benzènesulfonates, les sulfates, les lactates et les acétates.

15

Parmi les radicaux R_1 de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux
choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alcoxy
en C_1-C_4 ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en
 C_1-C_4 , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle, un radical acyloxy, benzyloxy
20 ou alkylthio en C_1-C_4 ; un radical phénylthio ; un radical phénylthio substitué par
un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4 , un carboxyle ou un groupe
trifluorométhyle ; un radical alkylamido en C_1-C_4 ; un radical phénylamido ; un
radical $NR^III R^IV$ avec R^III et R^IV représentant, identiques ou différents, un alkyle
en C_1-C_4 ou un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un radical carboxyle ; un radical
25 alcoxycarboxyle en C_1-C_4 ou un atome d'halogène tel que le chlore ou le
brome.

Et encore plus particulièrement, on préfère les radicaux R_1 choisis dans le
groupe constitué par hydrogène, chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ;
30 acyloxy ; acétamido et diméthylamino.

Parmi les radicaux R_2 , R_3 ou R_4 de la formule (I), on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1 - C_4 , linéaire ou ramifié ; aryle ; aryle substitué par un atome d'halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un

5 groupe amino ; cyano ; nitro ; acylamino ; arylamino ; alkylthio tel que méthylthio, éthylthio ; arylthio tel que phénylthio ; carbamoyle tel que N-éthylcarbamoyle ; sulfonyle tel que méthylsulfonyle ; alcoxycarbonyle tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle ; aryloxy-carbonyle tel que phénoxy-carbonyle ; acyle tel que acétyle ou propionyle.

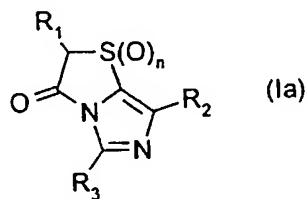
10

Et encore plus particulièrement, on préfère les radicaux R_2 , R_3 ou R_4 de la formule (I) choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1 - C_4 , linéaire ou ramifié (tel que méthyle, éthyle, isopropyle) ; phényle ; phényle substitué par un atome d'halogène, un radical méthoxy, un

15 groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino.

Parmi les composés de formule (I) de l'invention préférentiels, on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par :

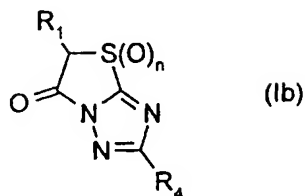
20 i) les composés de formule (Ia) suivante :



dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; R_2 et R_3 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical éthyle ou un radical phényle ; n vaut 1 ou 2.

25

i) les composés de formule (Ib) suivante :



- 5 dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; R_4 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical éthyle, un radical phényle, un radical trifluorométhyle ou un radical cyano ; n vaut 1 ou 2.

Parmi les composés de formule (Ia) de l'invention particulièrement préférés, on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par :

- 10 - le sulfoxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-amino-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-amino-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
15 - le sulfoxyde de 3-amino-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-nitro-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-amino-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-phényl-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;

20

Parmi les composés de formule (Ib) de l'invention particulièrement préférés, on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par :

- le sulfoxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-méthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
25 - le sulfoxyde de 4-éthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-isopropyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-propyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;

- le sulfoxyde de 4-trifluorométhyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-phényl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le S,S-dioxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- 5 - le S,S-dioxyde de 4-méthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le S,S-dioxyde de 4-phényl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;

Les composés de formule (I) de la présente invention, leurs intermédiaires de synthèse et leurs procédés de préparation sont décrits dans les documents

10 suivants :

- JP 07 09 84 89 ;
- Khim. Geterotsilk. Soedin, 1967, p. 93 ;
- J. Prakt. Chem., 318, 1976, p. 12 ;
- Indian J. Heterocycl. Chem. 1995, 5 (2), p. 135 ;
- 15 - Acta. Pol. Pharm. 1995, 52 (5), 415 ;
- Heterocycl. Commun. 1995, 1 (4), 297 ;
- Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), 1994, 327 (12), 825.
- J. Am. Chem. Soc., 79, 1957, 2188 ;
- Liebigs Ann. Chem., 744, 1971, 51 ;
- 20 - J. Chem. Soc, 1949, 1160 ;
- Bull. Chem., Soc. Chim. Belg., 75, 1966, 358

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition

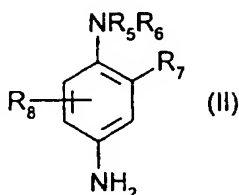
25 tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale selon l'invention n'est pas critique. Cette ou ces bases

30 d'oxydation sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les

bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

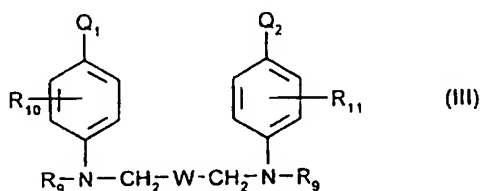


dans laquelle :

- 10 - R_5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),
- R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ,
- 15 - R_7 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4 , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4 ,
- R_8 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .
- 20 Dans la formule (II) ci-dessus, et lorsque R_7 est différent d'un atome d'hydrogène, alors R_5 et R_6 représentent de préférence un atome d'hydrogène et R_7 est de préférence identique à R_8 , et lorsque R_7 représente un atome d'halogène, alors R_5 , R_6 et R_8 représentent de préférence un atome d'hydrogène.
- 25 Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylène-diamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,

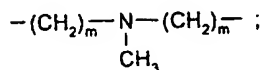
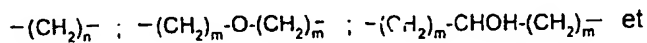
la 2-β-hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl
paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylène-diamine, la 2,3-diméthyl
paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, le
4-amino 1-(β-méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro para-phénylènediamine,
5 et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation
dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les
composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un
10 acide :



dans laquelle :

- Q_1 et Q_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR_{12}
dans lequel R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 -
15 C_4 ,
- R_9 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 ,
monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 ou aminoalkyle en
 C_1 - C_4 dont le reste amino peut être substitué,
- R_{10} et R_{11} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou
20 d'halogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ,
- W représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux
suivants :



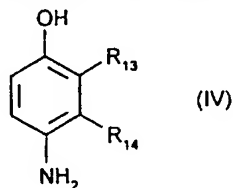
dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m
25 est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (III), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

15 Parmi les paraaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 20 - R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou aminoalkyle en C₁-C₄.
- R₁₄ représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),
- 25 étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁₃ ou R₁₄ représente un atome d'hydrogène.

Parmi les paraaminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le paraaminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triamino-pyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl

pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole et le 1-(4'-chlorobenzyl)-4,5-diaminopyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de
5 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou
10 un ou plusieurs colorants directs de façon à faire varier ou enrichir en reflets les nuances obtenues avec les bases d'oxydation.

Les coupleurs additionnels utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture
15 d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène,
25 le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence
30 de 0,0005 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

Les sels d'addition avec un acide de la ou des bases d'oxydation et/ou des coupleurs additionnels utilisables dans la composition tinctoriale de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

10 A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le

15 phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en

20 poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres

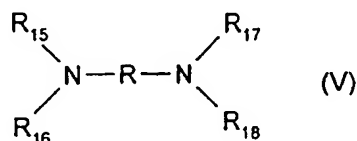
25 kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide

30 citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

5



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₁₅, R₁₆, R₁₇ et R₁₈,
10 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des
15 cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des
20 parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés
25 complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et
5 notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet l'utilisation des composés de formule (I) ci-dessus, à titre de coupleur, en association avec au moins une base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et particulier des fibres
10 kératiniques humaines telles que les cheveux.

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie
15 précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de
20 l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition
25 tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on
30 lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus.

Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

5

EXEMPLES**EXEMPLES 1 ET 2 DE PROCEDE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN**

On a préparé la composition tinctoriale, conformes à l'invention, suivante
10 (teneurs en grammes) :

	- le sulfoxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-	
	-oxothiazolo [2,3-e]imidazole (coupleur) (*)	0,645 g
	- 4-(2-méthoxyéthylamino)aniline (base d'oxydation)	0,498 g
15	- Ethanol	20,0 g
	- Ammoniaque à 20% de NH ₃	10,0 g
	- Métabisulfite de sodium	0,228 g
	- Agent séquestrant	q.s
	- Eau déminéralisée qsp	100 g

20

(*) Le sulfoxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e] imidazole est synthétisé selon le procédé décrit dans le brevet JP 07098489 et les articles Khim. Geterotsilk. Soedin, 1967, p. 93 et J. Am. Chem. Soc., 79, 1957, 2188 -;

EXEMPLE 1

Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse de persulfate d'ammonium à
5 6.10^{-3} mole %.

Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et
10 séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives dans la gamme des rouges.

EXEMPLE 2

15 Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et
20 séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives dans la gamme des rouges.

EXEMPLES 3 ET 4 DE PROCEDE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE

On a préparé la composition tinctoriale, conforme à l'invention, suivante (teneurs en grammes) :

5	- le sulfoxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-	
	-oxothiazolo [2,3-e]imidazole (coupleur)	0,645 g
	- 4-(2-méthoxyéthylamino)aniline (base d'oxydation)	0,498 g
	- Ethanol	20,0 g
10	- Tampon K_2HPO_4/KH_2PO_4 (1,5 M/1M)	10 g
	- Métabisulfite de sodium	0,228 g
	- Agent séquestrant	q.s
	- Eau déminéralisée	qsp 100 g

EXEMPLE 3

Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse de persulfate d'ammonium à 6.10^{-3} mole %.

20

Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives

25 dans la gamme des rouges.

EXEMPLE 4

Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse d'eau oxygénée à 20 volumes.

5

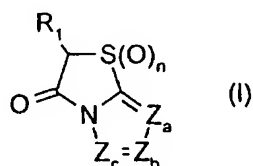
Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives

10 dans la gamme des rouges.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux,
5 caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un composé S-oxyde-thiazolo-azole et/ou au moins un composé S,S-dioxyde-thiazolo-azole de formule (I) et/ou au moins
10 l'un de leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 15 - R₁ représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical alcoxy ; un radical aryloxy ; un radical acyloxy ; un radical arylthio ; un radical alkylthio ; un radical hétéroarylthio ; un radical hétéroaryloxy ; un radical thiocyno ; un radical alkyloxythiocarbonylthio ; un radical sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ;
20 un radical pyrazole ; un radical imidazole ; un radical triazole ; un radical tétrazole ; un radical benzimidazole ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïne ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïne ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un radical alkylamido ; un radical arylamido ; un radical NR^{III}R^{IV} avec R^{III} et R^{IV}
25 représentant, identiques ou différents, un alkyle en C₁-C₄, un hydroxyalkyle en C₁-C₄, un radical carboxyle, un radical alcoxycarboxyle, un radical alkyloxy-carbonylamino, un radical aryloxy-carbonylamino, un radical sulfonyloxy, un radical alcoxy-carbonyloxy ou un radical aryloxy-carbonyloxy ;

- Z_a , Z_b et Z_c représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'azote ou bien un atome de carbone portant un radical R_2 , R_3 ou R_4 ; sous réserve que :

5

- lorsque Z_a désigne un atome de carbone porteur d'un radical R_2 , alors Z_b représente un atome d'azote et Z_c désigne un atome de carbone porteur d'un radical R_3 ;

10

- lorsque Z_a désigne un atome d'azote, alors Z_b représente un atome de carbone porteur d'un radical R_4 et Z_c désigne un atome d'azote ;

15

- R_2 , R_3 et R_4 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1 - C_{20} , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un atome d'halogène ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical amino ; un radical alkylamino ; un radical acylamino ; un radical alkylthio ; un radical arylthio ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamido ; un radical imido ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxy-carbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxy-carbonyle ; un radical carboxyle ; un radical nitro ; un radical sulfonyle ; un radical hydroxy ; un radical mercapto ; un radical trifluorométhyle ;

30

- n vaut 1 ou 2 ;

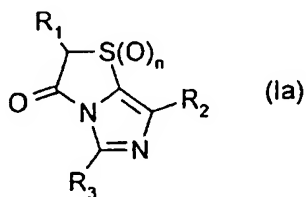
- et au moins une base d'oxydation.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les radicaux R_1 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un alcoxy en C_1-C_4 ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4 , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle, un radical acyloxy, benzyloxy ou alkylthio en C_1-C_4 ; un radical phénylthio ; un radical phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C_1-C_4 , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un radical alkylamido en C_1-C_4 ; un radical phénylamido ; un radical $NR^III R^IV$ avec R^III et R^IV représentant, identiques ou différents, un alkyle en C_1-C_4 , un hydroxyalkyle en C_1-C_4 ; un radical carboxyle ; un radical alcoxy-carboxyle en C_1-C_4 ou un atome d'halogène.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les radicaux R_1 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ; diméthylamino.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les radicaux R_2 , R_3 ou R_4 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_4 , linéaire ou ramifié ; aryle ; aryle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino ; cyano ; nitro ; acylamino ; arylamino ; alkylthio ; arylthio ; carbamoyle ; sulfonyle ; alcoxy-carbonyle ; aryloxy-carbonyle ; acyle.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les radicaux R_2 , R_3 ou R_4 de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_4 , linéaire ou ramifié ;

phényle ; phényle substitué par un halogène, un radical méthoxy, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe trifluorométhyle, un groupe amino.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :

i) les composés de formule (Ia) suivante :

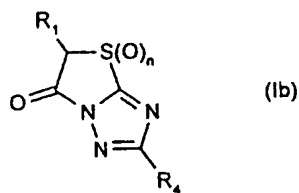


10

dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; R_2 et R_3 désignent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical éthyle ou un radical phényle ; n vaut 1 ou 2.

15

i) les composés de formule (Ib) suivante :



- 20 dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; R_4 désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, un radical éthyle, un radical phényle, un radical trifluorométhyle ou un radical cyano ; n vaut 1 ou 2.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ia) sont choisis dans le groupe constitué par :

- le sulfoxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- 5 - le sulfoxyde de 3-amino-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-amino-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-amino-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-nitro-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le S,S-dioxyde de 3-nitro-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- 10 - le S,S-dioxyde de 3-amino-5-phényl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;
- le sulfoxyde de 3-phényl-5-méthyl-7-oxothiazolo [2,3-e]-imidazole ;

8. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ib) sont choisis dans le groupe constitué par :

- 15 - le sulfoxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-méthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-éthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-isopropyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-propyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- 20 - le sulfoxyde de 4-trifluorométhyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 4-phényl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le sulfoxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le S,S-dioxyde de 7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- le S,S-dioxyde de 4-méthyl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole ;
- 25 - le S,S-dioxyde de 4-phényl-7-oxothiazolo-[3,2-b]-triazole.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les benzènesulfonates, les lactates, les tosylates et les acétates.

30

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 5 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
- 20 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.
- 25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs.
- 30 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcools inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et

éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
5 caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes,
de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des
10 fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

19. Utilisation des composés de formule (I) ou de leurs sels d'addition avec un
acide tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 8, à titre de
coupleurs dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres
15 kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
cheveux, en association avec au moins un base d'oxydation.

20. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des
fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait
20 qu'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que
définie à l'une quelconque des revendication 1 à 18, la couleur étant révélée à
pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au
moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une
composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon
25 séparée.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'agent
oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les
bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

22. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/01520A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 026 474 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 8 April 1981 see page 15 - page 19; claims ---	1-22
A	DE 41 33 957 A (WELLA AG) 15 April 1993 see the whole document ---	1-22
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 12, 18 September 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 156283, page 895; column r; XP002030432 cited in the application see abstract & JP 00 798 489 A (KONISHIROKU PHOTO IND) -----	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Δ" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 1997

Date of mailing of the international search report

01/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01520

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 26474 A	08-04-81	DE 2939304 A	16-04-81
		BR 8008827 A	30-06-81
		WO 8100811 A	02-04-81
		JP 56501244 T	03-09-81
		US 4620850 A	04-11-86
DE 4133957 A	15-04-93	BR 9205395 A	21-06-94
		DE 59207951 D	06-03-97
		WO 9307849 A	29-04-93
		EP 0562061 A	29-09-93
		ES 2058040 T	01-11-94
		US 5380340 A	10-01-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 97/01520

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 026 474 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 8 avril 1981 voir page 15 - page 19; revendications ---	1-22
A	DE 41 33 957 A (WELLA AG) 15 avril 1993 voir le document en entier ---	1-22
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 12, 18 septembre 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 156283, page 895; colonne r; XP002030432 cité dans la demande voir abrégé & JP 00 798 489 A (KONISHIROKU PHOTO IND) -----	1-6

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document utilisateur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 novembre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/12/1997

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Luyten, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 97/01520

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 26474 A	08-04-81	DE 2939304 A	16-04-81
		BR 8008827 A	30-06-81
		WO 8100811 A	02-04-81
		JP 56501244 T	03-09-81
		US 4620850 A	04-11-86
DE 4133957 A	15-04-93	BR 9205395 A	21-06-94
		DE 59207951 D	06-03-97
		WO 9307849 A	29-04-93
		EP 0562061 A	29-09-93
		ES 2058040 T	01-11-94
		US 5380340 A	10-01-95